



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Pat ntschrift  
10 DE 101 15 182 C 1

51 Int. Cl. 7:  
C 07 C 57/07

21 Aktenzeichen: 101 15 182.9-44  
22 Anmeldetag: 27. 3. 2001  
43 Offenlegungstag: -  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 8. 2002

DE 101 15 182 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 44 01 405 A1  
EP 04 76 370 A2

54 Verfahren zur Aufkonzentrierung von (Meth)Acrylsäure, Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure und  
Verwendung der nach dem Verfahren hergestellten (Meth)Acrylsäure

57 Das vorliegende Verfahren bezieht sich auf einen Pro-  
zess zur Aufkonzentrierung von (Meth)Acrylsäure in Roh-  
(Meth)Acrylsäureströmen aus der Gasphasenoxidation  
durch Gaspermeation mittels einer dazu befähigten  
Membran oberhalb der Kodensationstemperatur des  
Roh-(Meth)Acrylsäurestroms sowie eine Vorrichtung und  
ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure.

DE 101 15 182 C 1

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur Aufkonzentrierung von (Meth)Acrylsäure gerichtet. Insbesondere wird die (Meth)Acrylsäure bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufkonzentrierung einer Dampfpermeation unterworfen.

[0002] Die Aufarbeitung von (Meth)Acrylsäure zu Reinheiten von > 99,9 Gew.-% ist für deren Einsatz in Polymeren häufig unverzichtbar. So wird beispielsweise im Hygienebereich im Falle von Superabsorbent auf Basis von Polyacrylaten gefordert, daß bestimmte Nebenprodukte nur unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden sein dürfen.

[0003] Zur möglichst effizienten und trotzdem vollständigen Abtrennung von Nebenprodukten aus der (Meth)Acrylsäure kann es von Vorteil sein, das verunreinigte (Meth)Acrylsäuregemisch vor der eigentlichen Reinigungsprozedur in Vorreinigungsschritten an (Meth)Acrylsäure anzureichern.

[0004] Das gegenwärtig großtechnisch zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure überwiegend angewandte Verfahren ist die katalytische Gasphasenoxidation (EP 575897). Hierbei entstehen wasserhaltige Roh-(Meth)Acrylsäure-Gasgemische, welche eine Reihe von Nebenprodukten aufweisen.

[0005] In der WO 99/14181 wird u. a. ein Verfahren offenbart, welches vor der finalen Kristallisation der (Meth)Acrylsäure als eigentlicher Reinigungsprozedur eine fraktionierte Kondensation des gasförmigen Reaktionsgemisches aus der katalytischen Gasphasenoxidation zur Herstellung von angereicherter (Meth)Acrylsäure beinhaltet. Dabei werden relativ zum Produkt die Leichtsieder und Schwertsieder aus dem Produktstrom abgereichert.

[0006] Eine weitere großtechnisch angewandte Aufreinigungsstrategie beinhaltet die Verflüssigung der in der Gasphasenoxidation entstehenden wasserhaltigen Roh-(Meth)Acrylsäure-Gasgemische und deren anschließende mehr oder minder vollständige Entwässerung vor der weiteren Aufarbeitung (EP 695736).

[0007] Zur Entwässerung von (Meth)Acrylsäuregemischen werden verschiedenste Verfahren offenbart. So schlägt beispielsweise die EP 974574 die gleichzeitige Entwässerung und Kristallisation dieser Reaktionsgemische mittels Vakuumverdampfung des Wassers vor. Die EP 706986 beschäftigt sich mit der Anreicherung von Acrylsäure durch Gegenstromabsorption mit hochsiedenden organischen Lösungsmitteln.

[0008] Die DE 198 53 064 offenbart die Aufkonzentrierung der kondensierten Roh-(Meth)Acrylsäure-Gasgemische einer Gasphasenoxidation zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure mittels Azeotropdestillation. In dieser Schrift wird insbesondere auf die Problematik der Aufkonzentrierung bei der (Meth)Acrylsäureherstellung eingegangen. So hat man bei Prozessen, bei denen (Meth)Acrylsäure zum einen erwärmt und zum anderen konzentriert wird, immer mit dem Problem zu kämpfen, daß Teile der genannten Verbindung polymerisieren, was neben dem Ausbeuteverlust auch andere apparative Nachteile mit sich bringt. Es wird diesbezüglich neben der Zugabe von Polymerisationsinhibitoren vorgeschlagen, die Polymerisation dadurch abzumindern, daß die verflüssigte wäßrige Roh-(Meth)Acrylsäure vor der azeotropen Destillation verdampft und dampfförmig in die Destillation eingeleitet wird. Hierbei ist also, bevor die Reinigung beginnt, ein doppelter Phasenwechsel (Gasphase → flüssige Phase und flüssige Phase → Gasphase) von Nöten, der nicht nur energetisch nachteilig erscheint.

[0009] In der DE 44 01 405 wiederum wird ein Verfahren zur Entwässerung der wässrigen Roh-(Meth)Acrylsäure

mittels einer Membran beschrieben. Bei diesem Verfahren können bis zu 90% des vorhandenen Wassers aus dem wässrigen Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

[0010] Die Abtrennung von Wasser aus Gemischen mit organischen Verbindungen mit Membranverfahren wird schon seit längerem z. B. bei der Herstellung von Estern (EP 476370) oder Entwässerung von Alkoholen, welche normalerweise azeotrope Gemische mit Wasser bilden und deshalb nicht vollständig durch Destillation zu entwässern sind, großtechnisch angewandt (Separation and Purification Methods, 1998, 27, 51-168; Chem. Eng. Comm. 1997, 157, 145-184; Sulzer Technical Review 03/2000, 10-12).

[0011] Trotz des oben angesprochenen und diskutierten Standes der Technik besteht immer noch ein Bedarf an vorteilhaften Prozeduren für die Aufkonzentrierung von Roh-(Meth)Acrylsäuregemischen aus einem Verfahren zur Herstellung von Roh-(Meth)Acrylsäure vor dessen eigentlicher Reinigung.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Angabe eines weiteren Verfahrens zur Aufkonzentrierung von (Meth)Acrylsäure in Roh-(Meth)Acrylsäuregemischen. Insbesondere sollte dieses Verfahren die Problematik der Polymerisation bei der Aufkonzentrierung möglichst vollständig umgehen helfen. Weiterhin sollte dieses Verfahren vorteilhaft in einem großtechnischen Prozeß einsetzbar d. h. im Hinblick auf ökologische wie ökonomische Gesichtspunkte besonders vorteilhaft sein.

[0013] Diese und weitere nicht näher genannte sich jedoch aus dem Stand der Technik in naheliegender Weise ergebende Aufgaben werden durch ein Verfahren mit den Merkmalen des vorliegenden Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den von Anspruch 1 abhängigen Unteransprüchen geschützt. Anspruch 4 schützt ein erfindungsgemäßes Herstellungsverfahren für (Meth)Acrylsäure.

[0014] Anspruch 5 ist auf eine erfindungsgemäße Vorrichtung gerichtet, während Anspruch 6 eine Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen betrifft.

[0015] Es wird vorgeschlagen, bei einem Verfahren zur Aufkonzentrierung von (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, den Strom oberhalb dessen Kondensationstemperatur mittels einer zur Dampfpermeation befähigten Membran zu behandeln. Dadurch ist es möglich in einem sehr einfachen kontinuierlich arbeitenden, dafür aber nicht minder vorteilhaften, robusten Verfahren eine exzellente Aufkonzentrierung an (Meth)Acrylsäure in derartigen Reaktionsgemischen zu erhalten, ohne die Nachteile der Polymerisation der betrachteten Verbindung in Kauf nehmen zu müssen, da oberhalb der Kondensationstemperatur eine Polymerisation der (Meth)Acrylsäure nicht erfolgen kann. Ein derart aufkonzentriertes Roh-(Meth)Acrylsäuregemisch kann dann wie gewünscht weiteren Reinigungsschritten unterworfen werden.

[0016] Die Roh-(Meth)Acrylsäure aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure wird also erfindungsgemäß oberhalb der Kondensationstemperatur dieses Gemisches mit einer Membran behandelt, die es gestattet, das Roh-(Meth)Acrylsäuregemisch an (Meth)Acrylsäure anzureichern. Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 1 dargestellt.

[0017] Besonders bevorzugt ist dabei die Ausführung der Erfindung, bei der die heißen Reaktionsgase aus der Gasphasenoxidation direkt mittels der Membran behandelt werden. Das Retentat, welches angereichert an (Meth)Acrylsäure ist, kann anschließend den weiteren Aufarbeitungsschritten, z. B. der Kondensation, Kristallisation, Extraktion oder Destillation zugeleitet werden, während das abgetrennte Permeat, in dem (Meth)Acrylsäure nur untergeord-

net vorhanden sein sollte ggf. in den Prozess recycelt, einer weiteren Aufarbeitung unterworfen oder verworfen werden kann.

[0018] Da Wasser – neben den Inerten wie Stickstoff – den größten Anteil an der Zusammensetzung der Gasphasen-oxidationsprodukte besitzt, ist es besonders bevorzugt, den heißen Reaktionsgasen mittels der Membran Wasser zu entziehen, da naturgemäß mit dem Wasserentzug eine maximale Aufkonzentrierung bereits in der Gasphase erreicht werden kann. Der Wasserabtrenngrad kann größer als 90%, bevorzugt größer als 95%, ganz bevorzugt nahezu vollständig sein.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren ist wie schon angedeutet oberhalb der Kondensationstemperatur der aufkonzentrierenden Reaktionsgase anzuwenden. Die Kondensationstemperatur des Reaktionsgemisches kann je nach Zusammensetzung variieren. Vorzugsweise wird die Aufkonzentrierung jedoch bei Temperaturen von  $\geq 150^\circ\text{C}$ , insbesondere bei  $\geq 200^\circ\text{C}$ , durchgeführt. Eine Obergrenze für den anzuwendenden Temperaturbereich ist vom Fachmann beliebig zu wählen. Diese sollte sich an ökonomischen Faktoren wie Trennleistung, Energiezufuhr etc. und der Tatsache orientieren, daß ab bestimmten Temperaturen Nebenreaktionen, wie z. B. Zersetzungsreaktionen der Gasphasen-oxidationsprodukte, stattfinden, welche unbedingt vermieden werden sollten. Im allgemeinen hat sich ein Temperaturbereich von  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  hier als ganz besonders vorteilhaft herauskristallisiert.

[0020] Als Membran können im Prinzip alle dem Fachmann für diesen Zweck in Frage kommenden Materialien bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Die Membranen müssen jedoch folgenden Gesichtspunkten Rechnung tragen. Sie müssen in dem anvisierten Temperaturbereich mechanisch und thermisch stabil sein. Des weiteren sollte das Membranmaterial so beschaffen sein, daß das saure Milieu der Reaktionsgase die Membranen nicht schädigt, um deren Standzeiten nicht über Gebühr einzuschränken. Darüberhinaus sind solche Membranen bevorzugt, welche im betrachteten Temperaturintervall eine sehr gute Selektivität bei der Gaspermeation aufweisen. Es sollten vorzugsweise Membranen mit einer schlechten Permeabilität bezüglich (Meth)Acrylsäure und einer guten für den abzutrennenden Stoff, insbesondere Wasser, beim gegenständlichen Verfahren verwendet werden. Neben einigen hitzebeständigen Polymere Membranen sind aus den angeführten Gründen vorzugsweise Membranen auf keramischer Basis im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen.

[0021] Eine Übersicht über derart einsetzbare Membrantypen wird in abCT, 4<sup>te</sup> jaargang nr. 1, maart 2001, Universität Twente, NL; Chemtech 1998, 33–44; Chemie in unserer Zeit 1998, 4, 197–205 sowie in "Hochschulkurs Membranprozesse, von den Grundlagen zu aktuellen Anwendungen" 3.–5. Juni 1998, Aachen, Teil 2 von Prof. Dr.-Ing. T. Melin et al. oder in Separation and Purification Methods, 1998, 27, 51–168 und Chem. Eng. Comm. 1997, 157, 145–184 gegeben.

[0022] Ganz besonders bevorzugt wird eine Membran der Firma Sulzer Chemtec GmbH mit dem Namen Pervap<sup>®</sup>SMS (SULZER SMS-Modul Typ 100) verwendet. Weiter vorteilhaft einsetzbare Membrantypen sind die der Firma Pervatech B. V. (PVM-Module; s. Prospekt der Firma vom 15. Nov. 1999).

[0023] Bevorzugte neue keramische Membranen besitzen eine selektive, defektfreie Zeolithschicht, die aufgrund ihrer gleichmäßigen Kristallstruktur Gastrenneigenschaften aufweist. Die Gitterstrukturen der Zeolithe bilden Poren aus, durch die kleinere Moleküle diffundieren können, während größere Moleküle zurückgehalten werden. Zudem spielen

Oberflächeneffekte eine entscheidende Rolle, d. h. bei hydrophilen Zeolithen, z. B. NaA-Typen, werden durch entsprechende Wechselwirkungen organische Moleküle ebenfalls an der Aufnahme in den Zeolithen und am Transport gehindert. Dadurch kommt es insgesamt zu einem unterschiedlich schnellen Transport der jeweiligen Komponenten durch die Membran. Der NaA-Typ ist stark hydrophil und lässt vor allem Wasser permeieren. Er kann hervorragend zur Entwässerung organischer Lösungsmittel eingesetzt werden.

[0024] Eine weitere Klasse von anorganischen Membranen sind amorphe Silica-Strukturen, die ebenfalls zur Entwässerung verwendet werden. Auch diese Membranen trennen streng nach der Größe, so dass auch hier Wasser aus organischen Lösungsmitteln entfernt werden kann. Die Selektivität steigt mit der Größe der Moleküle, die entwässert werden sollen. Fig. 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Zeolithmembran. Auf einen keramischen Grundkörper (1) wird eine Mikrofiltrations- (2) sowie eine Ultrafiltrationschicht (3) aus immer kleineren keramischen Partikeln, aufgebracht, um eine möglichst ebene Oberfläche zu erzielen. Erst darauf kann dann, in einem weiteren Beschichtungsprozess, die eigentliche zeolithische Trennschicht (4) defektfrei abgeschieden werden.

[0025] In einem weiteren Aspekt beschäftigt sich die Erfindung mit einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation, welches sich dadurch auszeichnet, daß der bei der Herstellung anfallende Produktstrom also die Reaktionsgase vor der weiteren Aufreinigung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden. Eine hierfür vorteilhaft einzusetzende Apparatur ist in der Fig. 1 schematisiert dargestellt.

[0026] Eine andere Ausgestaltung der gegenständlichen Erfindung ist in einer Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure aufweisend eine erste Einheit zur katalytischen Gasphasenoxidation, eine zweite Einheit zur Behandlung von Reaktionsgasen aus der ersten Einheit gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren und eine dritte Einheit zur Aufreinigung besagter Reaktionsgase zu sehen (Fig. 1). Als weitere Aufreinigung kann im einzelnen ein oder mehrere Aufreinigungsschritt(e) verstanden werden, bei denen es sich z. B. um eine Kristallisation, Extraktion oder Destillation der (Meth)Acrylsäure handeln kann.

[0027] In einem nächsten Aspekt wiederum richtet sich die Erfindung auf die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten (Meth)Acrylsäure zur Herstellung von Polymeren, vorzugsweise Superabsorbent, Detergentien oder Spezialpolymeren für die Bereiche wie Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredlung, Papierherstellung.

[0028] Wenn Propylen/Isobuten und/oder (Meth)Acrolein mittels katalytischer Dampfphasenoxidation durch molekularen Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf und einem Festbettkatalysator umgesetzt werden, erhält man zusätzlich zur (Meth)Acrylsäure und Wasser verschiedene andere Nebenprodukte, wie Aldehyde und organische Säuren. Die Art der Zusammensetzung der (meth)acrylsäurehaltigen Reaktionsgase hängt von der Art des verwendeten Katalysators, den Reaktionsbedingungen und vom Reaktortyp ab, jedoch enthalten diese für gewöhnlich etwa 10 bis 70 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, 2 bis 56 Gew.-% Wasser und 1 bis 10 Gew.-% Essigsäure.

[0029] Ein derartig verunreinigter Roh-(Meth)Acrylsäurestrom wird vorteilhafterweise gasförmig direkt nach der Reaktion der Gaspermeation unterworfen. Die Gaspermeation kann kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen, was von ökonomischen Gesichtspunkten abhängig zu machen ist. Bei der Gaspermeation tritt, bedingt durch das

transmembrane Triebkraft-Gefälle selektiv ein Stoff des Gasstromes, vorzugsweise Wasser und Inerte (Gase etc.), durch die Membrane in die Permeatzone, während (Meth)Acrylsäure von der Membran zurückgehalten wird. Der Trennmechanismus der Membran basiert auf einer sterischen Trennung, ähnlich der Filtration. Die größeren organischen Moleküle (= (Meth)Acrylsäure und organische Nebenkomponenten) werden als Retentat zurückgehalten, das Wasser und die Inertgasanteile können die Poren der Membran (als Permeat) passieren. Als treibende Kraft wird ein Partialdruckunterschied zwischen der Feedseite und dem Permeat eingestellt, indem der Druck im Permeatraum auf 100 bis 1, vorzugsweise 50 bis 10, besonders bevorzugt ca. 20 mbar abgesenkt wird. Das Wasser wird zuerst von der Feedseite der Membran adsorbiert, diffundiert dann durch die Membran und desorbiert auf der Permeatseite in den Permeatraum. In einer oder mehreren nachgeschalteten Kühlfallen kann es auskondensiert und flüssig gewonnen werden. Die Inertgasanteile werden über die Vakuumpumpe auf Umgebungsdruck verdichtet und in den Abgasstrom abgegeben. Ziel dabei ist es, ein möglichst wasserfreies Retentat und ein möglichst acrylsäurefreies Permeat (= reiner Wasserstrom) zu gewinnen. Ebenso kann das Permeat auch mit trockenlaufenden Vakuumpumpen verdichtet und bei Umgebungstemperatur kondensiert werden.

[0030] Das Permeat kann je nach (Meth)Acrylsäuregehalt in den Prozeß recyclet, einer weiteren Aufarbeitung unterworfen oder verworfen werden. Es ist auch möglich die Gaspermeationen gemäß der DE 44 01 405 als Kaskade zu schalten. Das erhaltene Endpermeat sollte vorzugsweise weniger als 10%, vorzugsweise < 5%, an (Meth)Acrylsäure aufweisen. Aus wirtschaftlichen Gründen kann das Endpermeat falls notwendig, um weitere (Meth)Acrylsäure abtrennen zu können, einer Umkehrosmose oder einer anderen Trennoperation (z. B. Extraktion) zugeführt werden (DE 44 01 405).

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren liefert bei geringem energetischen Aufwand unter schonenden Bedingungen, die nicht zur Polymerisation der (Meth)Acrylsäure führen, ein Gemisch, welches hoch an (Meth)Acrylsäure angereichert werden kann. Dadurch werden die folgenden Aufreinigungsschritte wie z. B. die Destillation, Kristallisation deutlich entlastet und können so hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Gesichtspunkte optimaler gestaltet werden.

[0032] Der Ausdruck Gaspermeation ist dem Ausdruck Dampfpermeation gleichzusetzen.

[0033] Der Begriff (Meth)Acrylsäure umfaßt sowohl Methacrylsäure als auch Arylsäure.

#### Bezugszeichenliste

Erläuterung der Fig. 1:

- 1 Gasphasenoxidationsvorrichtung
- 2 Zuleitung zur Gaspermeation
- 3 Gaspermeationszelle(modul/einheit)
- 4 Membran
- 5 Permeatleitung
- 6 Retentatleitung
- 7 Weitere Aufarbeitungsvorrichtung z. B. Kondensation, Destillation oder Extraktion

[0034] Der in der Vorrichtung 1 erzeugte Roh-(Meth)Acrylsäurestrom wird über die Zuleitung 2 in die Gaspermeationsvorrichtung 3 geführt, wobei durch die Membran 4 eine Aufrennung des Stromes in ein Retentat und ein Permeat erfolgt. Das Permeat kann über Leitung 5 abgezogen werden. Anschließend wird das (meth)acrylsäure-

reiche Retentat über die Leitung 6 den weiteren Aufarbeitungsvorrichtungen (z. B. Extraktion, Destillation, Kristallisation) 7 zugeführt.

[0035] Die folgende Beispiel veranschaulicht die Erfindung:

Gemäß Fig. 1 wird ein Acrylsäure-Reaktionsgas-/dampfstrom von 6 m<sup>3</sup>/h bei einer Temperatur von 240°C und einem Druck von 1,3–1,6 bar und einem permeatseitigen Druck von 20 mbar über ein Pervaporations-Modul der Fa. Sulzer, Typ SMS 100® (Fläche der Membran: 40 cm<sup>2</sup>) geleitet. Anschließend wird das Permeatgemisch kondensiert und analysiert.

[0036] Bezogen auf die acrylsäurespezifische Zusammensetzung des dampfförmigen Einsatzgemisches lieferte die verwendete Membran einen Wasser-Abtrenngrad von ca. 86%.

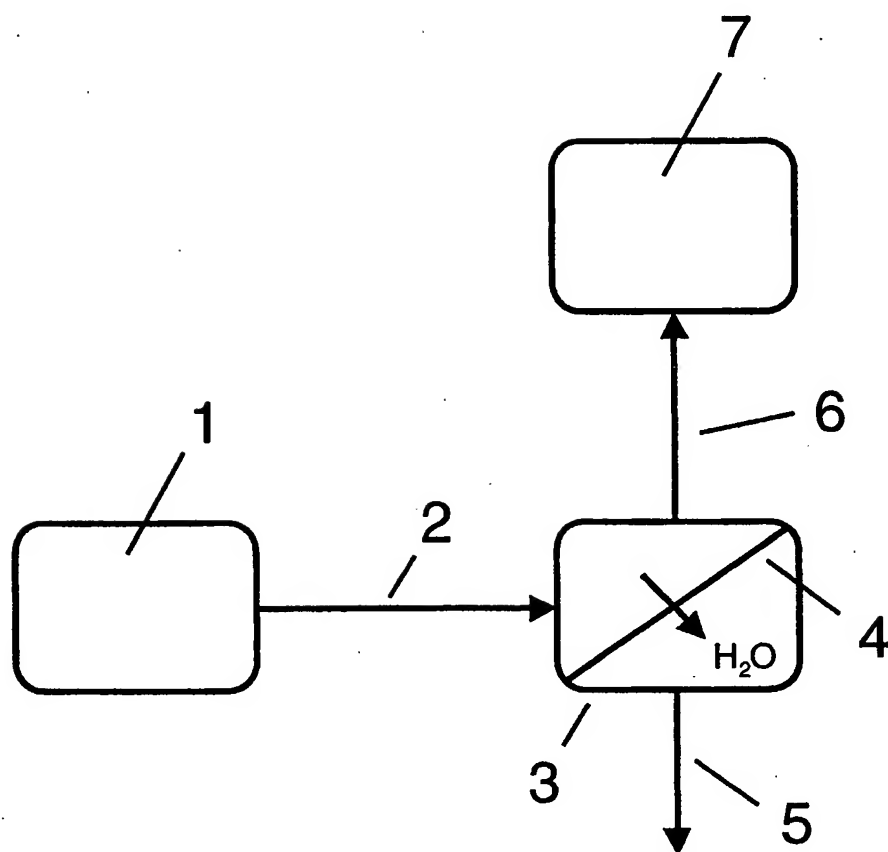
#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufkonzentrierung von (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Strom oberhalb dessen Kondensationstemperatur mittels einer zur Gaspermeation befähigten Membran behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsgase bei  $\geq 150^{\circ}\text{C}$ , insbesondere bei  $\geq 200^{\circ}\text{C}$ , behandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser aus den Reaktionsgasen abtrennt.
4. Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgase vor der weiteren Aufreinigung mit einem Verfahren gemäß Anspruch 1 behandelt werden.
5. Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure aufweisend eine erste Einheit zur katalytischen Gasphasenoxidation, eine zweite Einheit zur Behandlung von Reaktionsgasen aus der ersten Einheit gemäß einem Verfahren nach Anspruch 1 und eine dritte Einheit zur Aufreinigung besagter Reaktionsgase.
6. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten (Meth)Acrylsäure zur Herstellung von Polymeren, vorzugsweise Superabsorbent, Detergentien oder Spezialpolymeren für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredlung und Papierherstellung.

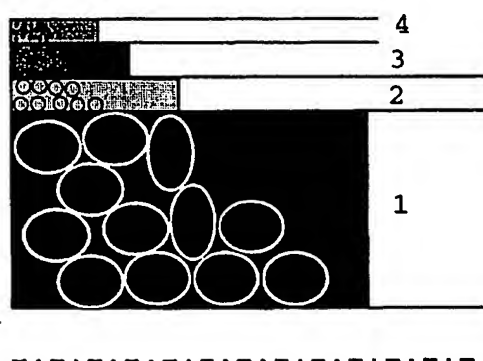
Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

**Fig. 1:**



**Fig. 2**



DE10115182 c1

Procedure for the concentration of (Meth)Acrylic Acid, device for the production of (Meth)Acrylic Acid and use in the procedure of the manufactured (Meth)Acrylic Acid  
Degussa AG

Inventor(s):ERFINDER IS CALLED LATE

Application No. DE10115182 DE, Filed 20010327, Granted 20020814

**Abstract:** The available procedure refers to a process for the concentration of (Meth)Acrylic Acid in raw (Meth)Acrylic Acid flow from the gaseous phase oxidation by gas permeation by means of a diaphragm enabled for it above the Kodensationstemperatur of the raw (Meth) acrylic acid stream as well as a device and a procedure for the production of (Meth)Acrylic Acid.

Int'l Class: C07C05707;

Patents Cited: DE4401405 A1; EP0476370 a2

Patents Citing this One: No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.

---

#### Detailed Description

##### **DESCRIPTION**

The available invention is on a procedure for the concentration of (Meth)Acrylic Acid arranged. In particular becomes (Meth)Acrylic Acid subjected with the procedure according to invention for the concentration of a steam permeation.

The processing of (Meth)Acrylic Acid to purities of > 99.9 thread % is frequently indispensable for their employment in polymers. Thus for example within the hygiene range in the case by superabsorbers on basis by Polyacrylaten it is demanded that certain by-products may be present below the detection limit only.

To as efficient and nevertheless complete a separation from by-products as possible to enrich (Meth)Acrylic Acid can be of advantage it, which contaminated (Meth)Acrylic Acid mixture before the actual cleaning procedure in prepurifying steps on (Meth)Acrylic Acid.

Industrially to the production of (Meth) acrylic acid predominantly used procedures the catalytic gaseous phase oxidation (EP 575897) is present. Here develop aqueous raw (Meth) acrylic acid gas mixtures, which exhibit a set of by-products.

In the WO 99/14181 among other things a procedure revealed, which before the final crystallization (Meth)Acrylic Acid as actual cleaning procedure a fractionated condensation of the gaseous reaction mixture from the catalytic gaseous phase oxidation for the production of more enriched (Meth)Acrylic Acid contained. Relative to Leichtsieder and Schwersieder become from the product stream depleted the product.

A further industrially used Aufreinigungsstrategie contains the liquefaction in the gaseous phase oxidation developing aqueous Roh(Meth)Acrylic Acid gas mixtures and their following more or less complete drainage before the further processing (EP 695736). To the drainage of (Meth)Acrylic Acidgemis are revealed most diverse procedures. Thus for example the EP 974574 suggests the simultaneous drainage and crystallization of

these reaction mixtures by means of vacuum evaporation of the water. The EP 706986 concerns itself with the enrichment of acrylic acid by counter current absorption with high-boiling organic solvents.

The DE 198 53 064 reveals the concentration of the condensed raw (Meth)Acrylic Acid gas mixtures of a gaseous phase oxidation for the production of (Meth)Acrylic Acid by means of Azeotropdestillation. In this writing becomes in particular on the problem of the concentration with (Meth)Acrylic Acidherstellung been received. So one has with processes, with which (Meth)Acrylic Acid on the one hand and concentrated on the other hand is warmed up, with the problem to always fight that parts of the connection mentioned polymerize, which brings different machine disadvantages apart from the yield loss also with itself. It is suggested in this connection apart from the addition by polymerization inhibitors reducing the polymerization by the fact that the liquefied aqueous raw (Meth)Acrylic Acid before azeotropen distillation evaporates and vaporous into distillation is introduced. Here thus, before the cleaning begins, is a double phase change (gaseous phase => liquid phase and liquid phase =>Gaseous phase) of emergencies, which appears not only energetically unfavorable.

In the DE 44 01 405 again a procedure for the drainage the aqueous raw (Meth)Acrylic Acid is described by means of a diaphragm. With this procedure can be separated up to 90% of the existing water from the aqueous reaction mixture.

The separation of water from mixtures with organic compounds with diaphragm procedures is already used since longer e.g. with the production of esters (EP 476370) or drainage of alcohols, which normally azeotrope mixtures with water form and therefore not completely by distillation to be drained are, industrially (Separation and Purification Methods, 1998, 27, 51–,168; Chem. closely COMM. 1997, 157, 145–,184; Sulzer Technical Review 03/2000, 10 –12).

Despite the above and discussed state of the art still a need of favourable procedures consists for the concentration of Roh(Meth)Acrylic Acidgemi of a procedure for the production of raw (Meth)Acrylic Acid before its actual cleaning.

Task of the available invention was therefore the indication of a further procedure for the concentration of (Meth)Acrylic Acid in raw (Meth)Acrylic Acid mixtures. in particular this procedure the problem of the polymerization should help to go around during the concentration as completely as possible. Further this procedure should be particularly favourable favourably in an industrial process applicable i.e. regarding ecological like economic criteria.

These and further however tasks resulting in not specified more near from the state of the art in obvious way by a procedure with the characteristics of the available requirement 1 separate. Preferential execution forms are protected in the unteranspruechen dependent on requirement 1. Requirement 4 protects a manufacture procedure according to invention for (Meth)Acrylic Acid.

Requirement 5 is directed toward a device according to invention, while requirement 6 concerns a use according to invention manufactured of the connections.



It is suggested, with a procedure for the concentration of (Meth)Acrylic Acid from a contaminated raw (Meth)Acrylic Acid stream from a procedure for the production of (Meth)Acrylic Acid, the river above its condensation temperature by means of one for steam permeation enable to treat diaphragm. Thus it is possible in a very simple continuously working, for it however not less favourable, durable procedure a excellent concentration on (Meth)Acrylic Acid in such reaction mixtures too receive, without having to accept the disadvantages of the polymerization of the regarded connection, there above the condensation temperature a polymerization (Meht)Acrylic Acid not to take place can. An in such a manner up-concentrated raw (Meth)Acrylic Acid mixture can being subjected then like wished to further cleaning steps.

The raw (Meth)Acrylic Acid from a procedure for the production of (Meth)Acrylic Acid is treated thus according to invention above the condensation temperature of this mixture with a diaphragm, which permits it to enrich the Roh(Meth)Acrylic Acidmixture on (Meth)Acrylic Acid. A preferential arrangement of the procedure according to invention is in Fig. 1 represented.

Thereby the execution of the invention is particularly preferential, with which the hot reaction gases from the gaseous phase oxidation are treated directly by means of the diaphragm. The Retentat, which is enriched at (Meth) acrylic acid, can be transmitted afterwards to the further reprocessing, e.g. the condensation, crystallization, extraction or distillation, while the separated Permeat should be, in (Meth) acrylic acid only subordinated available if necessary into the process ecycled, a further processing to be subjected or rejected can.

Since water – beside the inert ones possesses like – nitrogen the largest portion of the composition of the gas phase oxidation products, it is particularly preferential extracting from the hot reaction gases by means of the diaphragm water since naturally with the dehydration a maximum concentration can be already achieved in the gaseous phase. The water separation degree can be more largely than 90%, preferentially more largely than 95%, completely preferentially almost complete.

The procedure according to invention is as already suggested above the condensation temperature to up-concentrate of the reaction gases to use. The condensation temperature of the reaction mixture can vary depending upon composition. Preferably the concentration is accomplished however at temperatures of  $\approx 150^{\circ}\text{C}$ , in particular with  $\approx 200^{\circ}\text{C}$ . An upper limit for that temperature range which can be used is to be selected by the specialist at will. This should orient itself at economic factors such as separative power, energy input etc. and the fact that starting from certain temperatures secondary reactions, like z. B.

Decomposition reactions of the gaseous phase oxidation products, take place, which should be absolutely avoided. Generally a temperature range of  $200 - 250^{\circ}\text{C}$  crystallized as completely particularly favourably here.

As diaphragm in principle all can be used the specialist for this purpose in question coming materials with the procedure according to invention. The diaphragms must consider however to the following criteria. They must be in the envisaged temperature range mechanical and thermally stable. The moreover the diaphragm material should be so constituted that the sour environment of the reaction gases does not damage the diaphragms, in order not to limit their service lives over fee. In addition such diaphragms are preferential, which exhibit a very good selectivity in the regarded temperature range with gas permeation. Preferably diaphragms with a bad permeability should relative (Meth)Acrylic Acid and a good for the material, in particular water, which can be separated, with gegenstaendliche procedures to be used. Beside some heatproof polymer diaphragms diaphragms on ceramic basis are to be preferably used in the procedure according to invention for the aforementioned reasons.

An overview of such applicable diaphragm types is abCT in, ê jaargang NR. 1, maart 2001, University of Twente, NL; Chemtech 1998, 33 –44 chemistry in our time 1998, 4, 197–,205 as well as in "university course diaphragm processes, from the bases to current applications" 3. –5. June 1998, Aachen, part of 2 by Professor Dr. Dr.-Ing. T. Melin et aluminium or in Separation and Purification Methods, 1998, 27, 51–,168 and chem. one closely COMM. 1997, 157, 145–,184 given.

Preferred a diaphragm of the company Sulzer Chemtec GmbH with the name Pervap®SMS (SULZER SMS module type 100) is completely particularly used. Far ones favourably applicable diaphragm types are those the company Pervatech B. V. (PVM modules; s. Folder of the company from 15 November. 1999).

Preferential ones new ceramic diaphragms possess a selective, defective-free Zeolitrischicht, which exhibits guest running characteristics due to its even crystal structure. The lattice structures of the zeolites train pores, by which smaller molecules can diffuse, while larger molecules are held back. Besides surface effects play a crucial role, i.e. with hydrophilic zeolites, e.g. NaA types, are likewise prevented by appropriate reciprocal effects organic molecules from the admission in the zeolites and at transport. Thus it comes altogether to a differently fast transport of the respective components by the diaphragm. The NaA type is strongly hydrophilic and lets above all water permeieren. It can be used outstanding for the drainage of organic solvents.

A further class of inorganic diaphragms are amorphous Silica structures, which are likewise used for the drainage. Also these diaphragms separate strictly according to the size, so that water can be removed also here from organic solvents. The selectivity rises with the size of the molecules, which are to be drained. Fig. 2 shows the structure in principle of a zeolite diaphragm. On a ceramic base (1) a micro filtration (2) as well as an ultrafiltration layer (3) from ever smaller ceramic particles, are applied in order to obtain as even a surface as possible. Only on it can then, during a further coating process, which are defective-free separated actual zeolithische interface (4).

In a further aspect the invention is occupied with a procedure for the production of (Meth)Acrylic Acid by catalytic gaseous phase oxidation, which is characterised by the

fact that the product stream resulting with the production the reaction gases are thus treated before weitem the Aufreinigung with the procedure according to invention. Equipment which can be used for this favourably is in the Fig. 1 schematizes represented.

Another arrangement of the gegenstaendlichen invention is in a device for the production of (Meth)Acrylic Acid exhibiting a first unit for catalytic gaseous phase oxidation to see a second unit for the treatment of reaction gases from the first unit in accordance with the procedure according to invention and a third unit to the Aufreinigung of mentioned reaction gases (Fig. 1). As further Aufreinigung it can be understood itself e.g. around a crystallization, an extraction or a distillation in detail one or more Aufreinigungsschritt(e), with those (Meth)Acrylic Acid to act can.

In a next aspect again the invention is directed toward the use according to invention of the manufactured (Meth)Acrylic Acid for the production of polymers, preferably superabsorbers, Detergentien or special polymers for the ranges such as waste water treatment, emulsion paints, Kosmetika, textiles, leather improving, paper trade.

If Propylen/Isobuten and/or (to be converted, one keeps Meth)Acrolein by means of catalytic vapor phase oxidation by molecular oxygen in presence of water vapour and a fixed bed catalyst additional to (Meth)Acrylic Acid and water different other by-products, like aldehydes and organic acids. The kind of the composition (meth)Acrylic Acidhaltigen reaction gases depends on the kind of the used catalyst, the reaction conditions and on the type of reactor, however these contain usually about 10 to 70 thread - % (Meth)Acrylic Acid, 2 to 56 thread % water and 1 to 10 thread % acetic acid.

So more contaminated raw (Meth)Acrylic Acid stream favourable-proves gaseously directly after the reaction of gas permeation subjected. Gas permeation can take place continuously in one or more stages, what on economic criteria is to be made dependent. During gas permeation, due to the transmembrane driving force downward gradient selectively a material of the gas flow, preferably water and inert one (gases etc.) steps, by the diaphragm into the Permeatzone, during (Meth)Acrylic Acid is held back by the diaphragm. The separation mechanism of the diaphragm is based on a sterischen separation, similarly the filtration. The larger organic molecules (= (Meth) acrylic acid and organic Nebenkomponenten) are held back than Retentat, the water and the inert gas portions can pass the pores of the diaphragm (when Permeat). As driving strength a partial pressure difference between the feed side and the Permeat is stopped, as the pressure in the Permeatraum on 100 to 1, preferably, prefers 50 to 10 particularly approx.. 20 mbar one lowers. The water first from the feed side of the diaphragm adsorbed, diffused then by the diaphragm and desorbed on the Permeatseite in the Permeatraum. In one or more cooling traps downstream can it be condensed and liquid won. The inert gas portions are consolidated over the vaccum pump to ambient pressure and delivered into the exhaust gas stream. A goal thereby is to be won it, as water-free a Retentat and as acrylic acid-free a Permeat as possible (= pure landing on water Romes). Likewise the Permeat can also with unlubricated operation-end vaccum pumps consolidate and with ambient temperature condense.

The Permeate can depending upon (Meth)Acrylic Acidgehalt into the process to be recycled, to a further processing subjected or rejected. Also possible gas permeation are to be switched in accordance with the DE 44 01 405 as cascade. The received Endpermeate should preferably less than 10%, preferably < 5%, on (Meth)Acrylic Acid to exhibit. For economic reasons the Endpermeate can do if necessary, in order further to be able, reverse osmosis or another separation operation (e.g. extraction) be supplied to separate (Meth)Acrylic Acid (DE 44 01 405).

The procedure according to invention supplies with small energetic expenditure under careful conditions, which not for polymerization (Meth)Acrylic Acid lead, a mixture, which highly on (Meth)Acrylic Acid to be enriched can. Thus the following Aufreinigungsschritte e.g. distillation, crystallization are relieved clearly and can in such a way regarding ecological and economic criteria arranged more optimal.

The expression gas permeation is to be equated the expression steam permeation. The term (Meth)Acrylic Acid covers both MethAcrylic Acid and aryl acid.

Reference symbol list

Explanation of the Fig. 1:

1 gaseous phase oxidation device

2 inlet for gas permeation

3 Gaspermeationszelle(modul/einheit)

4 diaphragm

5 Permeatleitung

6 Retentatleitung

7 further processing device e.g. condensation, distillation or extraction

In the device the 1 produced raw (Meth)Acrylic Acidstrom across the inlet 2 into the gas permeation device 3 is led, whereby via the diaphragm 4 an isolating of the river takes place in a Retentat and a Permeat. The Permeat can be taken off over line 5. Becomes subsequently, (meth)Acrylic Acidreiche Retentat over the line 6 the further processing devices (e.g. extraction, distillation, crystallization) 7 supplied.

The following example illustrates the invention:

In accordance with Fig. 1 becomes a acrylic acid reaction gas/steam stream of  $6 \text{ m}^3/\text{h}$  at a temperature of  $240^\circ\text{C}$  and a pressure of 1,3 – 1, 6 bar and a permeatseitigen pressure of 20 mbar over a Pervaporations module of the company Sulzer, type SMS 100® (surface of the diaphragm:  $40 \text{ cm}^2$ ) led. Subsequently, the Permeatmixture is condensed and analyzed.

Related to the acrylic acid-specific composition of the vaporous employment mixture the used diaphragm supplied a water separation degree of approx.. 86%.

Claims (German)/patent claims

1. Procedure for the concentration of (Meth)Acrylic Acid from a contaminated raw (Meth)Acrylic Acid stream from a procedure for the production of (Meth)Acrylic

Acid, by the fact characterized that one enables the river above its condensation temperature by means of one for gas permeation diaphragm treated.

2. Procedure according to requirement 1, by the fact characterized that one treats the reaction gases with  $\approx 150^{\circ}\text{C}$ , in particular with  $\approx 200^{\circ}\text{C}$ .
3. Procedure according to requirement 1 and/or 2, by the fact characterized that one separates water from the reaction gases.
4. Procedure for the production of (Meth)Acrylic Acid by catalytic gaseous phase oxidation, by the fact characterized that the reaction gases before the further Aufreinigung with a procedure in accordance with requirement 1 are treated.
5. Device for the production of (Meth)Acrylic Acid exhibiting a first unit for catalytic gaseous phase oxidation, a second unit for the treatment of reaction gases from the first unit in accordance with a procedure according to requirement 1 and a third unit to the Aufreinigung of mentioned reaction gases.
6. Use (Meth) of the acrylic acid manufactured according to requirement 1 for the production of polymers, preferably superabsorbers, Detergentien or special polymers for the ranges waste water treatment, emulsion paints, Kosmetika, textiles, leather improving and paper trade.